

遷移金属元素を含むホウ酸塩の合成と結晶構造および発光特性

著者	川野 哲也
号	55
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4488号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61731

氏 名	かわ の てつ や
授 与 学 位	川 野 哲 也
学位授与年月日	博士(工学)
学位授与の根拠法規	平成 23 年 3 月 25 日
研究科・専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 材料システム工学専攻
指 導 教 員	遷移金属元素を含むホウ酸塩の合成と結晶構造および発光特性
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 山根 久典
	主査 東北大学教授 山根 久典 東北大学教授 岡田 益男
	東北大学教授 一色 実

論 文 内 容 要 旨

【第 1 章 緒言】

蛍光体は、主に照明(蛍光灯、白色 LED など)、ディスプレイ(ブラウン管テレビ、プラズマ・ディスプレイ・パネルなど)、塗料(蛍光ペン、夜光塗料など)、医療・センシング(X 線増感紙、シンチレータなど)の分野で応用されており、我々の社会や日常生活に密着した材料である。蛍光体の分野では、新技術開発に伴って、新規蛍光体の需要が生まれる。最近の例では、蛍光灯や白熱電球に代わる白色 LED が開発されるとともに、その発光原理に適した蛍光体の開発や、蛍光体の新規素材の探索が行われてきた。そして、技術革新の速度が日ごとに増している現代において、新技術に迅速に対応するために、蛍光体の継続的な研究開発が求められている。

本研究では、ホストと発光中心から構成される蛍光体に着目した。蛍光体の発光中心としては、典型元素(Pb^{2+} , Sb^{3+} など)、希土類元素(Eu^{3+} , Tb^{3+} など)、遷移金属元素(Mn^{2+} , Ti^{4+} など)のイオンが知られている。実用蛍光体では、希土類元素または典型金属元素の発光中心を利用したものが主流であり、これらに比べて遷移金属元素の発光中心を利用した蛍光体は限られている。本研究では、ホウ酸塩系化合物のホストと遷移金属元素の発光中心(Mn^{2+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+})を利用した新規蛍光物質の探索を行うこととした。

【第 2 章 実験方法】

多結晶試料は、大気中、1000–1300 °C 加熱の固相反応法により合成された。なお、第 2 章の Mn^{2+} を含む試料については、 Mn^{2+} の酸化を防ぐために Ar 雰囲気中にて加熱し、酸素ゲッターとして Fe 粉を用いた。単結晶試料は、多結晶試料と H_3BO_3 の混合粉末を 1350–1370 °C で加熱し、 B_2O_3 フラックス法によって合成された。冷却速度は 10–900 °C \cdot h $^{-1}$ とした。

RIETAN-2000 と RIETAN-FP プログラムを用いて、多結晶試料の粉末 X 線回折(XRD)パターンのリートベルト解析を行った。単結晶試料についての X 線結晶構造解析においては、SIR2004 プログラムによる直接法、または Superflip プログラムによるチャージフリップ法で結晶構造モデルを導出し、SHELXL-97 プログラムによる結晶構造因子の二乗(F^2)に基づくフルマトリックス最小二乗法によって結晶構造パラメータを精密化した。

蛍光発光特性については、室温におけるフォトルミネッセンス(PL)スペクトル、発光量子効率(内部量子効率)、および発光寿命を測定した。また、 Mn^{2+} を含む試料については、田辺一菅野ダイアグラムを利用して、結晶場に関するパラメータと、d-d 遷移のエネルギーを計算した。

【第 3 章 Mn^{2+} ドープ $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 】

三斜晶系、空間群: $P\bar{1}$ (No. 2) に属する三元系のピロホウ酸塩 $\text{M}_2\text{B}_2\text{O}_5$ は、 $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cd}$ について報告されている。これまでに、 $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($x = 0.001\text{--}0.005$) 固溶体について、これらが 253.7 nm の紫外光励起により、赤色発光(発光ピーク波長: 630 nm, 量子効率: 80–90 %)を示すことが報告された。 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ は $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$ と同型構造で、 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{O}_5$ 固溶体の発光特性についてはこれまで報告がなかった。本章では、 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{O}_5$ の固溶体を合成し、それらの結晶構造を明らかにするとともに、可視–紫外–真空紫外光励起による発光特性を調べた。

出発原料粉末を $\text{MgO} : \text{MnO} : \text{H}_3\text{BO}_3 = 1-x : x : 1$ ($x = 0\text{--}0.30$) のモル比となるように秤量後、瑪瑙乳鉢で混合し、一軸加圧でペレット状に成型した。このペレットを白金(Pt)板上に置き、酸素ゲッターとして Fe 粉末を用い、Ar ガス雰囲気中、1000 °C で 24 h 加熱することにより試料を作製した。得られた試料の粉末 XRD パターンのリ

ートベルト解析を行うとともに、蛍光分光光度計を用いて PL 励起・発光スペクトルの測定を行った。

$x = 0.05, 0.15, 0.20, 0.30$ で合成された試料の XRD 反射は、三斜晶系、空間群： $P\bar{1}$ で指数付けされた。 $x = 0.30$ の組成で合成された固溶体の精密化された格子定数は、 $a = 3.17546(14) \text{ \AA}$, $b = 6.1924(3) \text{ \AA}$, $c = 9.3412(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.584(4)^\circ$, $\beta = 90.685(3)^\circ$, $\gamma = 91.944(4)^\circ$ であった。格子体積は Mn 量 x の増加とともに、 $171.94(11) \text{ \AA}^3$ から $177.62(18) \text{ \AA}^3$ に増加した。結晶構造は、2 つある Mg サイトの Mg 原子の一部を均等に Mn 原子で置換するモデルで解析された。

いずれの Mn 量 x の固溶体においても、414 nm の可視光励起で、670 nm にピークを持つブロードな深赤色の発光スペクトルが観察された。発光強度は、 $x = 0.05$ の Mn 量で最大を示し、 x の増加に伴って低下した。Fig. 1 に示すように、 $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間の電荷移動遷移とみられる 160 nm の真空紫外光励起でも、670 nm の発光が観察され、その強度は 414 nm の可視光励起の場合に比べ 10 倍以上であった。また、田辺－菅野ダイアグラムにより、紫外－可視光領域に観測された 8 本の励起ピークは、 Mn^{2+} イオンの d-d 遷移による励起帯であることがわかった。

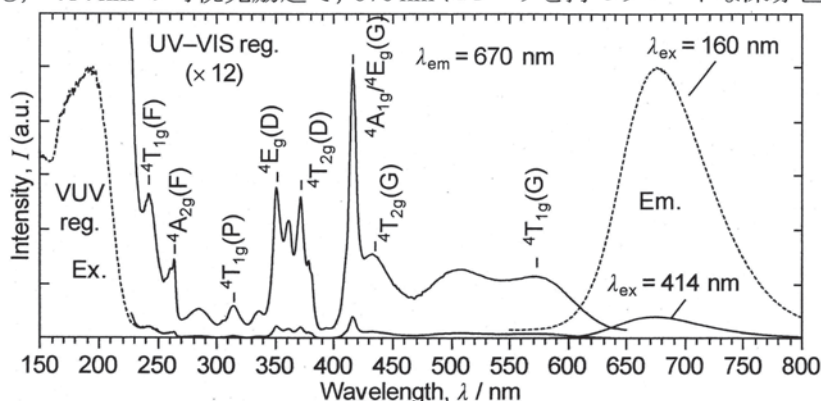


Fig. 1 PL spectra of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5: 5\text{at}\%\text{Mn}^{2+}$.

【第 4 章 Ti^{4+} ドープ $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$ 】

酸化物蛍光体の発光中心として 4 価のチタンが知られており、アルカリ土類元素を含むケイ酸塩やスズ酸塩などの二成分三元系化合物で Ti^{4+} による青色発光が報告されている。本章では $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 系に着目し、生成する結晶相関係を明らかにした。また、 $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$ の Sn を Ti で置換した $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{BO}_3)_2$ 固溶体を合成し、それらの結晶構造と蛍光発光特性について調べた。

出発原料として CaCO_3 , SnO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , H_3BO_3 の粉末を用い、大気中、 1100°C 加熱の固相反応法により試料を作製した。 $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{BO}_3)_2$ 固溶体の合成では、 $0 \leq x \leq 0.30$ の範囲で出発原料粉末を秤量し、 B_2O_3 の蒸発を考慮して 10 mol% 過剰の H_3BO_3 を加えた。秤量した粉末を瑪瑙乳鉢で混合した後、ペレット状に一軸加圧成型した。ペレットを Pt 板上に置き、大気中、 900°C において 12 h 加熱した。その後、粉末 XRD パターンに変化が見られなくなるまで、粉碎・成型を繰り返しながら、 1100°C で 24–48 h 焼成した。得られた試料を粉碎し、粉末 XRD 法により生成した結晶相を同定した。得られた固溶体試料の粉末 XRD パターンのリートベルト解析を行うとともに、蛍光分光光度計を用いて PL 励起・発光スペクトルと発光寿命の測定を行った。

$\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 系において大気中、 1100°C で合成された三成分四元系化合物は既報の $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$ のみであった。 $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{BO}_3)_2$ 固溶体は $0 < x \leq 0.20$ で得られ、リートベルト法の多相解析により、2 mass% 未満の SnO_2 を第二相として含んでいることがわかった。 $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{BO}_3)_2$ 固溶体の XRD 反射は $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$ と同じ菱面体晶系、空間群： $R\bar{3}$ (No. 148) で指数付けされ、1 つある Sn サイトの Sn 原子を Ti 原子で置き換えたモデルで結晶構造が精密化された。格子体積は、Ti 量 x が 0 から 0.20 に増加するとともに $328.695(4) \text{ \AA}^3$ から $326.089(10) \text{ \AA}^3$ に減少した。 $x = 0.30$ の組成で合成された試料の XRD パターンには、 TiO_2 のピークが観測されたことから、本研究の実験条件では、 $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{BO}_3)_2$ 固溶体の固溶限は $0.2 < x < 0.3$ の範囲にあることがわかった。

Fig. 2 に示すように、 $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{BO}_3)_2$ 固溶体は 270 nm の紫外光励起により 490 nm にピークを持つブロードな青緑色発光を示した (量子効率: 3%)。励起・発光スペクトルのピーク波長は、 x によらずほぼ一定で、スペクトル形状の変化も見られなかった。この発光の寿命は $\tau = 0.22 \mu\text{s}$ であり、典型的な $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 間の電荷移動遷移による発光寿命の範囲内 ($0.1-100 \mu\text{s}$) であった。発光強度は $x = 0.01$ で最大となり、 $x = 0.20$ でその約 30% まで低下し、 $x = 0.20-0.30$ の間で強度はほぼ一定となった。

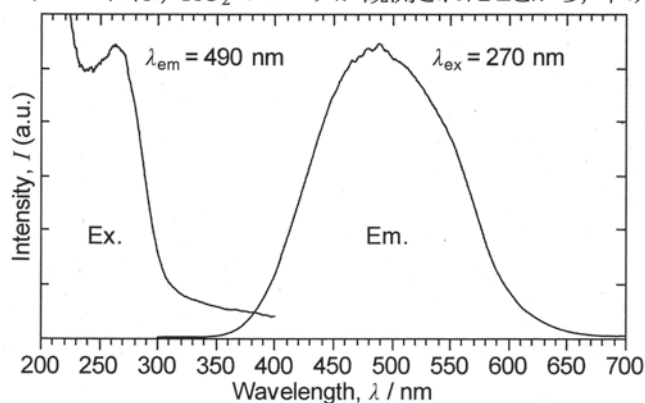


Fig. 2 PL spectra of $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2: 1\text{at}\%\text{Ti}^{4+}$.

【第5章 Ti^{4+} ドープ $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ 】

$\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の Ti^{4+} 置換固溶体 $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ は、 $x = 0.01\text{--}0.20$ で 80% の高い量子効率を示すことが過去の論文で報告されていた。また、ホストの $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ は斜方ピナキオライト型構造(斜方晶系, 空間群: $Pnmm$ (No. 58), $a = 11.44 \text{ \AA}$, $b = 12.37 \text{ \AA}$, $c = 19.12 \text{ \AA}$)を有し, Ti^{4+} 置換固溶体 $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ ($x = 0.01\text{--}1$)はルドウィヒアイト型構造(斜方晶系, 空間群: $Pbam$ (No. 55), $a = 9.29 \text{ \AA}$, $b = 12.33 \text{ \AA}$, $c = 3.02 \text{ \AA}$)を有すると報告されていたが, その原子座標等は明らかにされていなかった。本章では, $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ の結晶構造を明らかにするとともに, その発光特性を改めて調査し, 高効率発光を示す Ti^{4+} ドープ蛍光体の結晶構造の特徴を検討することとした。

出発原料を $\text{MgO} : \text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 : \text{H}_3\text{BO}_3 = 5 : 1-x : x : 2.2$ ($x = 0\text{--}0.50$) のモル比で秤量した。加熱中の B_2O_3 の蒸発を考慮して 10 mol% 過剰の H_3BO_3 を加えた。これらを瑪瑙乳鉢で混合した後, ペレット状に成型した。ペレットを Pt 板上に置き, 大気中, 1100°C にて 6 h 仮焼した。その後, 再び粉碎, 成型し, 1300°C にて 36 h 焼成することで $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ の多結晶試料を得た。 $x = 0$ の組成で合成された約 80 mg (0.19 mmol) の多結晶試料と約 100 mg (0.81 mmol) の H_3BO_3 を Pt ボートに入れ, 1350°C にて 12 h 加熱した後, 約 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の冷却速度で室温まで炉冷することにより $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ 単結晶を合成した。

測定された単結晶 XRD 反射は, 三斜晶系, 空間群: $F\bar{1}$ (No. 2), $a = 6.1295(8) \text{ \AA}$, $b = 18.714(3) \text{ \AA}$, $c = 24.719(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.021(5)^\circ$, $\beta = 90.032(4)^\circ$, $\gamma = 90.041(5)^\circ$ で指数付けされた。粉末試料で測定された電子線回折スポットが b 軸に沿って割れていたことから, この格子定数において, b 軸の符号が逆の双晶ドメイン, すなわち双晶行列 $M = [1\ 0\ 0, 0\ -1\ 0, 0\ 0\ 1]$ を設けて結晶構造を精密化した。その結果, R 因子は $R1 = 0.0168$, $wR2 = 0.0459$, $S = 1.297$ (全データ) となり, 双晶を考慮しない場合の約 1/10 に低下した。

解析結果で示された $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の結晶構造では, Mg と Sn 原子は O 原子に 6 配位され, MO_6 ($M = \text{Mg, Sn}$) の八面体を形成し, B 原子は O 原子に 3 配位され, BO_3 グループを形成する。 MO_6 八面体は稜を共有して繋がり, a 軸方向に伸びたジグザグのレイヤーが形成される。この結晶構造は, ルドウィヒアイト ($\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$) に類似しているが, 既存の類縁化合物では報告のない Mg サイトと Sn サイトの規則的な原子配列が認められ, $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ はルドウィヒアイト関連型の新規超周期構造を有することが明らかにされた (Fig. 3)。 $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ 固溶体において, Ti 原子は, ホストの Sn サイトを置換するモデルで解析され, $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ 固溶体は, ホストの $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ と同型構造であることが明らかにされた。 $P\bar{1}$ の空間群設定での固溶体の格子体積は, Ti 量 x が 0 から 0.50 に増加するに伴い, $708.7(5) \text{ \AA}^3$ から $696.9(6) \text{ \AA}^3$ に減少した。

Fig. 4 に示すように, $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ 固溶体は 265 nm の紫外光励起により 430 nm にピークを持つブロードな青色発光を示した。励起・発光スペクトルのピーク波長は, x によらずほぼ一定で, スペクトル形状の変化も見られなかった。この発光の寿命は $\tau = 7.1 \mu\text{s}$ であり, 典型的な $\text{Ti}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 間の電荷移動遷移による発光寿命の範囲内 ($0.1\text{--}100 \mu\text{s}$) であった。発光強度は, Ti 量 x が 0.10 から 0.20 の間で最大を示した (量子効率: 89%)。 $x = 0.50$ における強度は最大値の約 90% (量子効率: 81%) となり, $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ 固溶体は顕著な濃度消光を示さなかった。ホストの $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の結晶構造において, Sn サイト間の距離が約 5.5 \AA 離れていることにより, ホストと同型構造の $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ 固溶体においても, Ti の占めるサイト間距離が 5 \AA 以上離れているため, 著しい発光強度の低下が見られないことが示唆された。

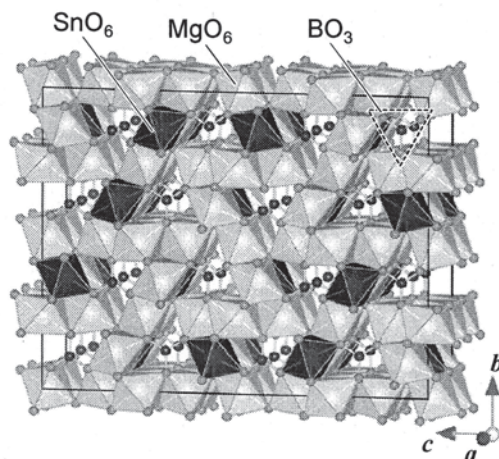


Fig. 3 Crystal structure of $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$.

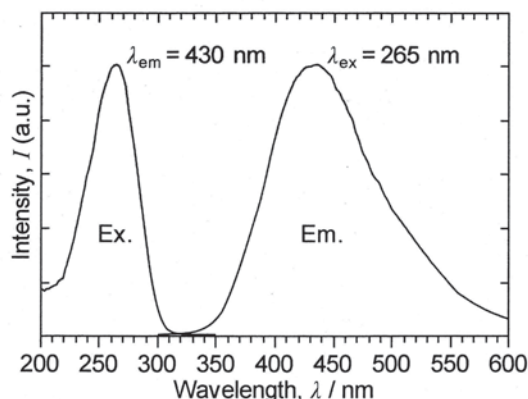


Fig. 4 PL spectra of $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$: 10at% Ti^{4+} .

【第6章 新規オキシホウ酸塩 $\text{Mg}_5\text{MO}_3(\text{BO}_3)_3$ ($M = \text{Nb, Ta}$)】

5 価のニオブ (Nb^{5+}) またはタンタル (Ta^{5+}) イオンを含む酸化物には, 室温で母体発光を示すものが報告され

ている。これらの発光は、 $M^{5+}-O^{2-}$ 間の電荷移動遷移によるものと考えられており、400–500 nm にピークを持つブロードな発光スペクトルを示す。本研究では、これまでに四元系化合物が報告されていない $MgO-M_2O_5-B_2O_3$ ($M = Nb, Ta$) 系において物質探索を行うこととした。そして、見出された新規オキシホウ酸塩 $Mg_5MO_3(BO_3)_3$ ($M = Nb, Ta$) の合成と結晶構造解析、および発光特性の評価を行った。

出発原料粉末を $MgO : \frac{1}{2}M_2O_5 : H_3BO_3 = 5 : 1 : 3.3$ ($M = Nb, Ta$) のモル比となるように秤量し、瑪瑙乳鉢を用いて混合した。混合粉末をペレット状に成型した後、Pt 板上に置き、大気中、1200 °C にて 6 h 加熱した。得られたペレットを粉砕し、約 50 mg の多結晶試料に約 50 mg の H_3BO_3 を加えて Pt ボートに入れた。これらを大気中、1370 °C にて 1–3 h 加熱し、10 °C \cdot h $^{-1}$ の降温速度で 1270 °C まで冷却した後、室温まで炉冷した。採取した単結晶の XRD 強度を測定し、結晶構造解析を行った。指数付けされた XRD 強度データを用い、プログラム Superflip を使用したチャージフリップング法によって初期構造を導出し、プログラム SHELXL-97 を用いて結晶構造パラメータを精密化した。また、上記のモル比で原料を秤量・混合・成型した後、大気中、1000–1200 °C にて、30 h 焼成することで多結晶試料を合成した。Nb 系の多結晶試料について化学分析により化合物の組成を決定するとともに、室温における PL 励起・発光スペクトルを測定した。

Nb と Ta 両系の試料において、1370 °C の加熱で試料は融解して Pt ボート上に濡れ広がり、ボートの表面と縁に無色透明で針状または柱状の単結晶が生成した。化学分析により、得られた新規化合物は $Mg_{5.0}Nb_{1.0}B_{3.0}O_{12}$ の組成であることがわかった。両試料の単結晶 XRD 反射は斜方晶系、空間群： $Pnma$ (No. 62)，格子定数： $a = 9.3682(3)$ Å, $b = 9.4344(2)$ Å, $c = 9.3379(3)$ Å ($M = Nb$) および $a = 9.3702(3)$ Å, $b = 9.4415(3)$ Å, $c = 9.3301(2)$ Å ($M = Ta$) で指数付けされた。両者は $Mg_5MO_3(BO_3)_3$ ($M = Nb, Ta$) の化学式で表される同型構造を有し、Nb と Ta 原子は O 原子に 7 配位されている。 $Mg_5MO_3(BO_3)_3$ の結晶構造は、オキシホウ酸塩鉱物のワーウィッカイト ($Mg_3TiO_2(BO_3)_2$) のそれに関連する。これまでに 5 価の元素を含むワーウィッカイトの報告はなく、本研究で初めて合成された。Fig. 5 に示すように、 $Mg_5MO_3(BO_3)_3$ の結晶構造において、Mg と M 原子は規則的に配列しており、 $Mg_3TiO_2(BO_3)_2$ の b 軸長 (3.10080(14) Å) の約 3 倍の長さを持つ、ワーウィッカイト関連型の新規超周期構造を有する。

Fig. 6 に示すように、 $Mg_5NbO_3(BO_3)_3$ の多結晶試料は、270 nm の紫外光励起により、470 nm にピークを持つブロードな青緑色の発光を示した (量子効率: 7%)。この試料は、約 1 mass% の $Mg_4Nb_2O_9$ を第二相として含んでいた。本研究で参照試料として合成された $Mg_4Nb_2O_9$ は、250 nm の紫外光励起により、385 nm にピークを持つブロードな青色の母体発光を示した。よって、Fig. 6 に示した発光スペクトルは、 $Mg_5NbO_3(BO_3)_3$ の $Nb^{5+}-O^{2-}$ 間における電荷移動遷移による母体発光であると考えられる。これまで、酸素 7 配位位置に Nb 原子が占めている化合物の発光に関する報告は無く、本研究が初めてであった。なお、Ta 系については、固相反応法により単一相試料が合成されず、発光特性は評価されなかった。

【第 7 章 総括】

本章では、第 3 章から第 6 章で述べた結果を基に、ホウ酸塩とオキシホウ酸塩の結晶構造、それらの合成プロセスにおける特徴について考察した。また、本研究で合成された蛍光物質について発光機能材料としての応用の可能性を、現在の実用蛍光体と比較しながら考察し、本研究を総括するとともに、将来の展望について述べた。

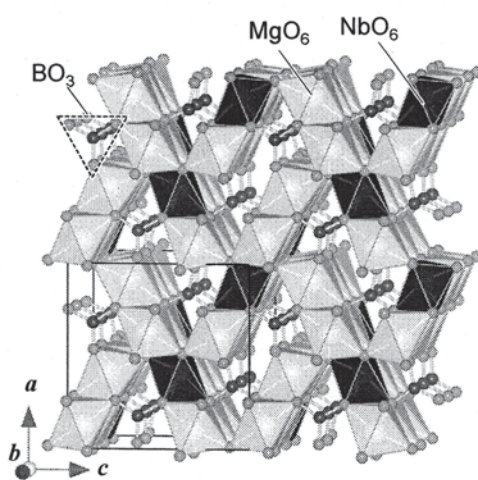


Fig. 5 Crystal structure of $Mg_5NbO_3(BO_3)_3$.

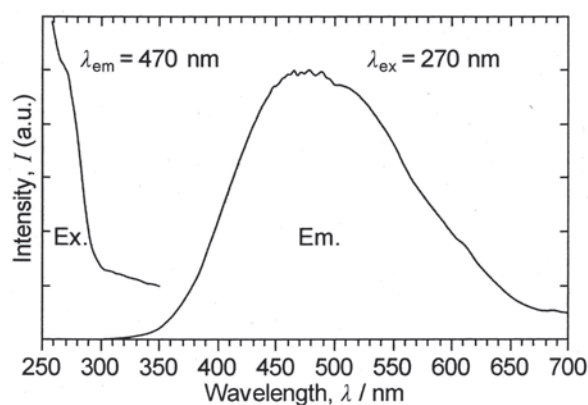


Fig. 6 PL spectra of $Mg_5NbO_3(BO_3)_3$.

論文審査結果の要旨

重元素の有害性や希土類元素の需要の高まりから、これらを用いない蛍光体の新材料・代替材料開発に対する関心が高まっている。この問題を解決する手段の一つとして、遷移金属元素を発光中心として利用する蛍光体の開発が挙げられる。本論文では、ホウ酸塩系化合物のホストを対象に、d-d 遷移発光を示す Mn^{2+} や、電荷移動遷移発光を示す Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} の遷移金属イオンを発光中心とした新規蛍光物質の探索と合成、結晶構造解析、および発光特性評価に関する基礎研究を行った。これらの結果を基に、結晶化学の観点から遷移金属イオンの発光中心を利用した新規蛍光物質に関する材料設計指針を提案した。本論文は、以下のような全編 7 章の構成である。

第 1 章では、研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、各章に共通する原料調整、試料作製方法、結晶構造解析手法の詳細、結晶構造で重要となるパラメータの詳細、光学特性の評価法について述べている。

第 3 章では、 Mn^{2+} ドープ $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 固溶体を合成し、リートベルト法で結晶構造を解析するとともに、この固溶体が 160 nm と 414 nm の光励起によって 670 nm にピークを持つブロードな発光スペクトルを示す新規赤色蛍光物質であることを明らかにしている。結晶場の強さを定量的に評価した結果、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5: 5\text{at}\%\text{Mn}^{2+}$ と $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ の Mn^{2+} 周囲の結晶場の強さはほぼ同程度であることが示された。

第 4 章では、 $\text{CaO-SnO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系で生成する $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$ の Ti^{4+} ドープ試料について、結晶構造と蛍光発光特性を明らかにしている。 $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2: \text{Ti}^{4+}$ は、270 nm の光励起によって 490 nm にピークを持つブロードな発光スペクトルを有する新規青緑色蛍光物質であることが示された。

第 5 章では、 $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の単結晶を合成し、単結晶 X 線回折法により $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の結晶構造がルドウィヒアイト関連型の新規超周期構造であることを明らかにしている。これまで未解明であった固溶体 $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2: \text{Ti}^{4+}$ の結晶構造が、 $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ と同型構造であることが粉末 X 線回折法で明らかにされ、 $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2: \text{Ti}^{4+}$ 固溶体の高効率発光や顕著な濃度消光がみられない要因として、結晶構造において Ti 原子の占めるサイト間距離が約 5.5 Å 離れていることが指摘された。

第 6 章では、第 5 章で得られた結晶化学的知見に基づいた物質探査により、 Nb^{5+} または Ta^{5+} を含む新規オキシホウ酸塩である $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ と $\text{Mg}_5\text{TaO}_3(\text{BO}_3)_3$ の合成に成功し、これらの結晶構造がこれまでに報告のないワーウィックアイト関連型の超周期構造であることを明らかにしている。 $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ については母体発光(励起波長: 270 nm、発光波長: 470 nm)が観察され、酸素 7 配位位置を占める Nb^{5+} イオンが関与する発光が初めて示された。

第 7 章では、本研究の成果を合成および結晶構造の観点で総括するとともに、実用蛍光体と本研究で新たに合成された蛍光物質の発光特性を比較することで、新規物質の蛍光体としての特徴を考察している。そして、本研究で得られた知見を総合し、遷移金属元素をドープした蛍光物質の今後の発展について述べている。

以上要するに本論文は、遷移金属元素の発光中心とホウ酸塩系のホストの組み合わせに着目し、既知物質を基にした新規蛍光物質を開拓し、それらを結晶構造化学の観点から研究した。この基礎研究で提案された設計指針をもとに、Nb や Ta を含む未開拓の物質系を選定して新規物質および蛍光発光物質の合成に成功した。また、本研究で見出された蛍光物質の従来材料の代替としての可能性など工学的応用について言及し、材料システム工学の発展に寄与することが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。